

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月31日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001772 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01B 5/16, 1/24, H01G 9/016 (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007961 (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年6月24日 (24.06.2003) (84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-182444 2002年6月24日 (24.06.2002) JP
特願2002-286799 2002年9月30日 (30.09.2002) JP
特願2002-341121 2002年11月25日 (25.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

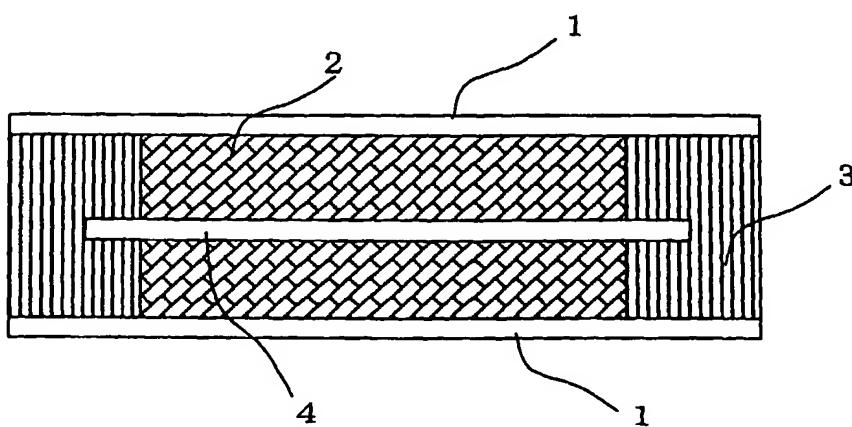
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮川倫成 (MIYAGAWA, Michinari) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 今井隆 (IMAI, Takashi) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE RESIN FILM, COLLECTOR AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: 導電性樹脂フィルム、集電体およびそれらの製造方法



(57) Abstract: A conductive resin film comprising a low-electric-resistance layer containing fine carbon fibers and resin and having a volume resistivity in a thickness direction of 0.1-1.0 Ω cm that is provided on the outer-most layer of at least one surface of a base material layer having a conductivity. The film is excellent in conductivity and in acid resistance despite a small mixture ratio of a conductive material.

(57) 要約: 導電性を有する基材層の少なくとも片面の最外層に、微細な炭素繊維と樹脂とを含む厚み方向の体積抵抗値が0.1~1.0 Ω cmの低電気抵抗層を設けた導電性樹脂フィルムが開示される。このフィルムは、導電性材料の混合比率が少くとも優れた導電性を有し、また耐酸性にも優れる。

明細書

導電性樹脂フィルム、集電体およびそれらの製造方法

技術分野

本発明は、導電性に優れた単層または積層樹脂フィルムに関し、詳細には、例えば特に耐蝕性に優れた微細な炭素繊維を含有してなる低電気抵抗層を設けてなる導電性樹脂積層フィルム等に関する。さらに本発明は、その導電性樹脂フィルムの製造方法、および電気二重層キャパシタに用いられる集電体に関する。

背景技術

エレクトロニクス分野において、使用する高分子材料に求められる主要特性は製品や用途によって異なるが、成形性、耐熱性、耐久性、高導電性、耐蝕性、リサイクル性、電磁波遮蔽性等がある。通常、この分野で使用される高分子材料としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等に代表される熱硬化性樹脂や、ポリフェニレンオキサイド、液晶ポリマー、ポリイミド、ポリカーボネート等に代表されるエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

しかしながら、上記に挙げた各機能を総合的に具備した材料に対する要望は強いものがあるが、技術的に困難であり、価格面で不利となることが多いという問題があった。そのような要求特性のひとつに導電性があり、更に耐蝕性を兼ね備えた高分子材料が求められている。

特公平3-77288号公報には、導電性に優れた微細な炭素繊維が導電性材料として示されている。しかしながら、このような微細な炭素繊維を樹脂に混合した場合、樹脂への分散性に劣り、充分な導電性が得られないという問題がある。具体的には、特開平7-102112号公報に示されている通り、樹脂80%（重量比）に対して微細な炭素繊維20%（重量比）を、ドライブレンドで混合した後、押出機にて成形したものは、体積抵抗値が1Ωcm程度と大きく、充分な導電性が得られない。また、特開平3-55709号公報には、特定の中空状の炭素フィブリルを電気絶縁性高分子材料中に分散した導電性シートが記載されているが、同様に体積抵抗値が不十分である。

ところで、導電性とともに耐蝕性特性が要求される用途として水系電解液を用

いる電気二重層キャパシタがある。電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極および集電体と電解質からなる電気素子であり、一般に、有機溶媒系電解液を用いるキャパシタと水系電解液を用いるキャパシタに大別されている。

これら2種のキャパシタについて比較すると、一般的には、水系電解液を用いるキャパシタは、有機溶媒系電解液を用いるキャパシタに比べ、低い出力電圧しか得ることができないが、電解液のイオン伝導度が大きいために、キャパシタが有する内部抵抗は低くなり、大きな出力電流を得ることができるメリットがある。また、水系電解液を用いるキャパシタは、有機溶媒系電解液を用いるキャパシタのような可燃性液体を使用することができないため、安全性の面でも取り扱い易いメリットがある。

水系電解液を用いる電気二重層キャパシタは、図1に示すように、分極性電極2がセパレータ4を介して対向して配され、分極性電極2の外側にそれぞれ集電体1が配され、集電体1はガスケット3により絶縁されている。

水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいて、より高い出力電圧を得る目的で、複数のキャパシタを、直列や並列にて接続し使用する場合には、これらキャパシタの複合体全体が有する内部抵抗が大きくなってしまい、低い出力電流しか得られない場合がある。このようなことから、個々のキャパシタが有する内部抵抗を出来るだけ小さくすることが望まれている。

個々のキャパシタが有する内部抵抗は、水系電解液、分極性電極、集電体やこれらの界面などによって生じることが知られており、従来、例えば、集電体が有する体積抵抗値を小さくすることで、キャパシタが有する内部抵抗を小さくすることなどが行われてきた。

従来から多用されている集電体は、導電ゴムフィルムが多く用いられていた(例えば、特開2000-12388号公報、特開平5-94925号公報参照)。これらは、導電性カーボン等を含むゴムを材料としたもので、体積抵抗値が10～100Ωcm程度が多く、さらに体積抵抗値の低い素材の要求があった。

また、水系電解液を用いる電気二重層キャパシタは、電解液として25～50%程度の硫酸水溶液を使用するため、集電体に対しては同時に耐酸性も要求されている。

上記集電体としてはフィルム中に含まれる導電性材料に金属を用いた導電性樹脂フィルムが知られているが（特開2000-12388号公報参照）、酸性環境下では導電性が不安定であるという欠点がある。導電性材料として耐蝕性に優れた貴金属を用いると極めて高価になるという問題があり、炭素系の導電材料は金属に比べて導電性が低く、充分な導電性が得られないという欠点がある。

＜文献の表示＞

導電性樹脂フィルムに関し、特公平3-77288号公報、特開平7-102112号公報および特開平3-55709号公報。

電気二重層キャパシタに関し、特開2000-12388号公報、特開平5-94925号公報。

発明の開示

本発明の1つの態様における目的は、優れた導電性を有するとともに、耐酸性のある導電性樹脂フィルムおよびその製造方法を提供することである。

また、本発明の異なる態様における目的は、優れた導電性を有するとともに、耐酸性のある電気二重層キャパシタ用の集電体を提供することである。

本発明の第1の態様は、低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルム、製造方法および集電体を提供するものであり、次の1～8の事項に関する。

1. 導電性を有する基材層と、少なくとも片面の最外層に、厚み方向の体積抵抗値が0.1～1.0Ωcmの低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルム。
2. 前記低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値が、前記基材層の厚み方向の体積抵抗値の1/5以下であることを特徴とする上記1記載の導電性樹脂フィルム。
3. 前記低電気抵抗層は、熱可塑性樹脂に導電剤として纖維径が0.003～0.5μm、纖維長が0.1～100μmである微細な炭素纖維が添加された層であることを特徴とする上記1または2記載の導電性樹脂フィルム。
4. 前記低電気抵抗層の厚みが1～50μmの範囲であることを特徴とする上記1～3のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルム。
5. 前記基材層に含まれる導電剤が、黒鉛粉、膨張黒鉛、カーボンブラック、

カーボン繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物、金属繊維および金属粉末から選ばれることを特徴とする上記1～4のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルム。

6. 微細な炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥または硬化した後、得られる被膜を、導電性を有する基材層の少なくとも片面に重ね合わせ、接合することを特徴とする、少なくとも片面の最外層に低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルムの製造方法。

7. 電気二重層キャパシタ用集電体として用いられる上記1～5のいずれか1項記載の導電性樹脂フィルム。

8. 上記7の導電性樹脂フィルムを用いた電気二重層キャパシタ用集電体。

本発明の第2の態様は、低電気抵抗の単層の導電性樹脂フィルム、製造方法および集電体を提供するものであり、次の9～14の事項に関する。

9. 热可塑性樹脂に、繊維径が0.001～0.5μm、繊維長が0.1～100μmである微細な炭素繊維を混合してなる導電性樹脂フィルムであつて、前記熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との混合体積比を
熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維=x／(100-x)

と表し、フィルムの体積抵抗値をy(単位Ω cm)で表したとき、

座標(x, y)が、x-y平面上で、座標(50, 0.01)、(50, 0.03)、(90, 0.1)および(90, 0.5)の4点を頂点とする四角形で囲まれる範囲内(但し、線上および頂点を含む)にあることを特徴とする導電性樹脂フィルム。

10. 前記導電性樹脂フィルムの厚みが10～200μmであることを特徴とする上記9記載の導電性樹脂フィルム。

11. 繊維径が0.001～0.5μm、繊維長が0.1～100μmである微細な炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥または硬化した後、被膜を前記支持体から剥離することを特徴とする導電性樹脂フィルムの製造方法。

12. 上記11の方法で製造された導電性樹脂フィルム。

13. 電気二重層キャパシタ用集電体として用いられる上記9、10または12に記載の導電性樹脂フィルム。

14. 上記13の導電性樹脂フィルムを用いた電気二重層キャパシタ用集電体。

本発明の第3の態様は、低電気抵抗と高い引張り破断強度と有する集電体および製造方法を提供するものであり、次の15～23の事項に関する。

15. 熱可塑性樹脂に導電剤を含む導電性樹脂フィルムからなる電気二重層キャパシタ用集電体であって、フィルムの厚み方向の体積抵抗値が、0.01～5Ωcmであると共に、JIS K7127に準じて測定した引張り破断強度が10～30MPaであることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体。

16. 前記熱可塑性樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィンおよびポリオレフィンエラストマーからなる群より選ばれることを特徴とする上記15記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

17. 前記導電剤が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、金属炭化物および金属窒化物からなる群より選ばれることを特徴とする上記15または16記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

18. 前記熱可塑性樹脂と前記導電剤の割合が体積比で、前者／後者=50／50～90／10であることを特徴とする上記15～17のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

19. 前記導電性樹脂フィルムの厚みが0.01mm～0.5mmであることを特徴とする上記15～18のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

20. 前記導電性樹脂フィルムの少なくとも片面に低電気抵抗層が設けられていることを特徴とする上記15～19のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

21. 剥離可能な支持体上に導電層を形成した後、導電性を有する基材層の少なくとも片面と重ね合わせて前記導電層を転写した後、支持体を剥離して、導電性樹脂フィルムの表面に低電気抵抗層を付設することを特徴とする電気二重層

キャパシタ用集電体の製造方法。

22. 上記21の方法で製造された電気二重層キャパシタ用集電体。

23. 電気二重層キャパシタが水系電解液を用いるものである上記15～20、および22のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

図面の簡単な説明

図1は、水系電気二重層キャパシタの1例を示す図である。

図2は、厚み方向の体積抵抗値を測定する装置の概略図である。

図3Aおよび図3Bは、それぞれ、導電剤として微細な炭素繊維を含む低電気抵抗層を表面に有する導電性樹脂フィルムの断面のSEM画像と、表面のSEM画像である。

符号の説明

1：集電体

2：分極性電極

3：ガスケット

4：セパレータ

11：真鍮製電極（表面金メッキ）

12：サンプル

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、厚み方向の体積抵抗値は、表面における接触抵抗を含めたフィルムの厚さ方向の抵抗を体積抵抗に換算した値である。具体的な測定は、実施例で説明する。

{材料の説明}

<フィルムを構成する樹脂>

本発明のフィルムに使用される樹脂は、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては特に制限はなく、例えば、エチレンを含む単独重合体または共重合体等のポリオレフィン（PO）系樹脂またはポリオレフィン系エラストマー；環状

ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)；ポリスチレン(PS)、ABS、SBS等のポリスチレン系樹脂またはSEBS等の水素添加されたスチレン系エラストマー；ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂；ポリ塩化ビニリデン(PVDC)樹脂；ポリメチルメタクリレート(PMMA)、共重合アクリル等の(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド(PA)系樹脂；ポリビニルアルコール(PVA)樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)等のポリビニルアルコール系樹脂；ポリイミド(PI)樹脂；ポリエーテルイミド(PEI)樹脂；ポリサルホン(PS)樹脂；ポリエーテルサルホン(PES)樹脂；ポリアミドイミド(PAI)樹脂；ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂；ポリカーボネート(PC)樹脂；ポリビニルブチラール(PVB)樹脂；ポリアリレート(PAR)樹脂；ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂；フッ素系樹脂またはエラストマーなどが挙げられる。

上記熱可塑性樹脂の中では、耐熱性、耐酸性に優れるポリオレフィン(PO)系樹脂またはポリオレフィン系エラストマー、SEBS等の水素添加されたスチレン系エラストマーおよびフッ素系樹脂またはフッ素系エラストマーの使用が好ましい。

フッ素系樹脂またはエラストマーの具体例としてはPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(テトラフルオロエチレン-ペフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、FEP(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、EPE(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ペフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、ETFE(テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PCTFE(ポリクロロトリフルオロエチレン)、ECTFE(クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVF(ポリビニルフルオライド)、THV(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体)、VDF-HFP(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)、TFE-P(フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体)、含フッ素シリコーン系

ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、含フッ素フォスファゼン系ゴム、含フッ素熱可塑性エラストマーからなる少なくとも1種類以上のフッ素樹脂またはフッ素ゴムが使用できる。

この中でも、成形性の点から特にフッ化ビニリデンを含むPVDF、THV、VDF-HFPおよびTFE-Pが好ましい。

ポリオレフィン系樹脂およびポリオレフィン系エラストマーの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、水素添加スチレンブタジエンゴム、EPDM、EPMおよびEBMから選ばれる少なくとも1種類以上のポリオレフィンおよびポリオレフィンエラストマーが使用できる。

この中でも、耐熱性、成形性の点から特にポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM、水素添加スチレンブタジエンゴムが好ましい。

<導電剤>

本発明で用いられる導電剤は、樹脂製のフィルムに導電性を付与するものである。

炭素系導電剤として、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の黒鉛粉、酸性溶液に前述した黒鉛を浸漬させた後、加熱して膨張させた膨張黒鉛、ケッテンブラック、アセチレンブラックやファーネス法等で作られたカーボンブラック、PAN系、ピッチ系等の炭素繊維、アーク放電法、レーザ蒸着法、気相成長法等で作られたカーボンナノファイバー、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン等を挙げることができる。

金属炭化物系導電剤として、炭化タンクスチタン、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化クロムおよび炭化ハフニウム等を挙げることができる。その中でも、導電性と耐酸性が要求される用途には、特に炭化タンクスチタン、炭化チタン、炭化クロムが好ましい。

金属酸化物系の導電剤としては、酸化チタン、酸化ルテニウム、酸化インジウムなどの金属酸化物を挙げることができる。

金属窒化物系導電剤としては、窒化クロム、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ガリウム、窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ホウ素などの金属窒化物を挙げることができる。この中でも導電性および耐酸性が要求される用途には、特に窒化チタン、窒化ジルコニウムが好ましい。

金属系導電剤としては、鉄繊維、銅繊維、ステンレス繊維などの金属繊維、チタン粉、ニッケル粉、錫粉、タンタル粉、ニオブ粉などの金属粉末が挙げられる。

<第1の態様：最外層が低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルム>

第1の態様の導電性樹脂フィルムは、基材層と少なくとも片面に低電気抵抗層の最外層を有する。低電気抵抗層の体積抵抗値を基材層より小さくすることで、被接触体との接触抵抗が大幅に低減できる。そのため、フィルム全体としての導電剤の混合比率を下げるこどもできる。

特に本発明の導電性樹脂フィルムを電気二重層キャパシタ用集電体として使用する場合、被接触体は炭素系電極や外装ケース（ステンレス製ケース等）となるが、導電性樹脂フィルム中の低電気抵抗層の体積抵抗値を基材層より小さくすることで、被接触体との接触抵抗が低減でき、電気二重層キャパシタの内部抵抗値を小さくすることができる。

低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値は0.1～1.0Ωcmの範囲とする必要があり、1.0Ωcmを超えると優れた導電性が得られ難い。低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値は、基材層の厚み方向の体積抵抗値の1/5以下、好ましくは1/8以下にするのが良く、低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値が、基材層の厚み方向の体積抵抗値の1/5より大きいと、被接触体との接触抵抗が大きくなり易い。

低電気抵抗層は、樹脂と導電剤を含むものである。樹脂は好ましくは熱可塑性樹脂であり、<フィルムを構成する樹脂>で説明した熱可塑性樹脂等から、用途に合わせて適宜選んで使用することができる。特に、耐熱性および耐酸性に優れるポリオレフィン（PO）系樹脂またはポリオレフィン系エラストマー、S E B S等の水素添加されたスチレン系エラストマーおよびフッ素系樹脂またはフッ素

系エラストマーの使用が好ましい。

低電気抵抗層に含有させる導電剤は、耐蝕性と、導電性に優れる微細な纖維、特に炭素纖維が好適である。微細な炭素纖維の纖維径は0.003～0.5μm、好ましくは0.08～0.2μmの範囲が良く、纖維長は0.1～100μm、好ましくは1～50μmの範囲が導電性に優れており好ましい。これらの微細な炭素纖維には、カーボンナノファイバーおよびカーボンナノチューブ等が含まれる。

低電気抵抗層の樹脂（特に熱可塑性樹脂）と微細な炭素纖維の割合は、低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値が、0.1～1.0Ωcmになるように、また基材層の厚み方向の体積抵抗値の1/5以下になるように適宜決めればよいが、熱可塑性樹脂と微細な炭素纖維の体積比率が15/85～85/15の範囲が好ましい。

低電気抵抗層の厚みは1～50μm、好ましくは、3～20μmの範囲が良く、低電気抵抗層の厚みが1μm未満では、厚みが薄いために低電気抵抗層にピンホールが発生しやすく、体積抵抗値の大きくなる部位ができやすい。また、低電気抵抗層の厚みが50μmを越えると、導電性樹脂フィルムが脆くなるという問題が発生しやすい。また低電気抵抗層は基材層の片面でも、両面に設けてもよい。

次に、導電性樹脂フィルム中の基材層について説明する。

基材層は、樹脂中に導電剤を含有させたものが好ましい。樹脂は好ましくは熱可塑性樹脂であり、<フィルムを構成する樹脂>で説明した熱可塑性樹脂等から、用途に合わせて適宜選んで使用することができる。特に、耐熱性および耐酸性に優れるポリオレフィン（PO）系樹脂またはポリオレフィン系エラストマー、S E B S等の水素添加されたスチレン系エラストマーおよびフッ素系樹脂またはフッ素系エラストマーの使用が好ましい。

またその際に基材層に含有させることのできる導電剤は、<導電剤>の項で説明したものを用いることができる。特に耐酸性が要求される用途には、炭素系導電剤等の耐酸性に優れる導電剤が好ましい。

前記基材層の熱可塑性樹脂と導電剤との体積比率は、特に制限はないが、30/70～90/10の範囲が良い。熱可塑性樹脂と導電剤との体積比率が30/

70未満では、導電剤の割合が多いため、樹脂の流動性が悪く薄膜化が困難になりがちであり、また導電性樹脂フィルムが脆くなりやすい。また、熱可塑性樹脂と導電剤との体積比率が90／10を越えると導電剤の割合が少ないため、導電性に劣るという問題が発生しやすい。

基材層の厚みは、用途に合わせて適宜変更することができ、低電気抵抗層と合わせた導電性樹脂フィルムとしての厚さが5 μ m～0.5mm、特に10 μ m～200 μ mが好ましい。導電性樹脂フィルム全体としての厚み方向の体積抵抗値は、0.01～5Ω、好ましくは3Ω以下である。

次に、本態様の導電性樹脂フィルムの製造方法を説明する。

基材層の製造方法は特に制限がなく、通常の押出成形法やロール成形法によって製造できる。

低電気抵抗層の製造方法は特に制限はないが、例えば、微細な炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥または硬化して、支持体上に低電気抵抗層の膜を形成することができる。その後、予め形成しておいた基材層の片面または両面に、基材層と低電気抵抗層塗工面が向き合うように配置し、熱圧着法等により、基材層と低電気抵抗層を一体化した後、支持体を剥離する方法が好ましい。尚、液状組成物中では、微細な炭素繊維は分散しており、一方、熱可塑性樹脂は溶媒に溶解しているか、または一部もしくは全部が分散していてもよいが、通常は溶解しているのが好ましい。

上記支持体としては、公知の各種フィルムを用いることができる。例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、セロハン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられる。また、低電気抵抗層と支持体の離型性を向上させるために支持体表面にシリコーン等により離型処理を行ってもよい。なかでも、ポリプロピレンフィルムおよびポリエステルフィルムは適度な強度を有しており、作業性および価格などの点から好ましい。

また、上記支持体の厚みは、5～500 μ m、好ましくは10～300 μ mの範囲であり、5 μ m未満では基材フィルムとして充分な強度が得られず皺が入り

やすくなり、 $500\mu\text{m}$ を越えると腰が強くなりすぎて、取り扱いにくく作業性が悪いという問題がある。

この製造方法によって形成された低電気抵抗層は、微細な炭素纖維が樹脂中に均一に分散しており、微細な炭素纖維の割合が少なくとも、優れた導電性が発現できる。この低電気抵抗層を最外層とした本態様の導電性樹脂フィルムでは、微細な炭素纖維が表面に露出するため、被接触体との接触抵抗が大幅に低減する。

また、この製造方法の利点として、基材層は、押出成形法およびロール成形法等の通常の生産性のよい方法で製造できるので、フィルムの歪み、ピンホール、残留溶剤の問題がなく、また厚膜フィルムの形成も容易で、生産性がよい。つまり、この製造方法によればフィルム特性と電気特性の両方を解決できる。

この導電性樹脂積層フィルムの用途は、導電性に優れ、特に被接触体との接触抵抗を大幅に低減することができるため、蓄電デバイスや発電機等の部材として使用した場合、その内部抵抗を格段に小さくすることができる。また、耐酸性にも優れるため、特に水系電解液を用いる電気二重層キャパシタの集電体として使用できる。

この導電性樹脂フィルムを適用できる電気二重層キャパシタは、例えば図1に示したような構造のものであり、低電気抵抗層が基材層の両面に設けられている場合には、分極性電極との接触および外部接続との接触の両方の接触抵抗を大幅に低減することができる。また、低電気抵抗層が基材層の片面に設けられている場合にも、どちらか一方の接触抵抗を大幅に低減することができる。

{第2の態様：単層の低抵抗フィルム}

本発明の第2の態様は、単層であって低抵抗の導電性樹脂フィルムに関するものである。即ち、熱可塑性樹脂に、纖維径が $0.001\sim0.5\mu\text{m}$ 、纖維長が $0.1\sim100\mu\text{m}$ である微細な炭素纖維を混合してなる導電性樹脂フィルムであって、前記熱可塑性樹脂と微細な炭素纖維との混合体積比を

$$\text{熱可塑性樹脂}/\text{微細な炭素纖維} = x / (100 - x)$$

と表し、フィルムの体積抵抗値を y （単位 $\Omega\text{ cm}$ ）で表したとき、座標 (x, y) が、 $x - y$ 平面上で、座標 $(50, 0.01)$ 、 $(50, 0.03)$ 、 $(90,$

0. 1) および (90, 0. 5) の4点を頂点とする四角形で囲まれる範囲内（但し、線上および頂点を含む）にある導電性樹脂フィルムである。

つまり、熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維との混合体積比は、熱可塑性樹脂／微細な炭素繊維=50／50～90／10の範囲にあり、混合体積比が50／50のフィルムの体積抵抗値は0. 01～0. 03Ω cmの範囲であり、混合体積比が90／10のフィルムは、体積抵抗値が0. 1～0. 5Ω cmの範囲にある。

この様な導電性樹脂フィルムでは、微細な炭素繊維の量が、従来（例えば特開平7-102112号公報）と同量であっても電気抵抗が小さい新規なフィルムである。

熱可塑性樹脂としては、<フィルムを構成する樹脂>の項で説明した熱可塑性樹脂等から、用途に合わせて適宜選んで使用することができる。特に、耐熱性および耐酸性に優れるポリオレフィン（PO）系樹脂またはポリオレフィン系エラストマー、SEBS等の水素添加されたスチレン系エラストマーおよびフッ素系樹脂またはフッ素系エラストマーの使用が好ましい。

熱可塑性樹脂に混合する微細な炭素繊維は、繊維径が0. 001～0. 5μm、好ましくは0. 005～0. 3μmであり、繊維長が0. 1～100μm、好ましくは0. 5～30μmのものが導電性が向上できて好ましい。また、導電剤として他の炭素系導電材と混合して用いることもできる。他の炭素系導電材としては、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、膨張黒鉛、カーボンファイバー、カーボン短繊維等及を用いることができる。

このようなフィルムを製造する手段としては、種々の方法が考えられるが、微細な炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物をダイコーティング法等の手法により、剥離可能な支持体の平滑面に、連続的に塗工し、乾燥または硬化した後、被膜を支持体から剥離することによりフィルムを製造する方法が好ましい。尚、液状組成物中では、微細な炭素繊維は分散しており、一方、熱可塑性樹脂は溶媒に溶解しているか、または一部もしくは全部が分散していてもよいが、通常は溶解しているのが好ましい。

この方法で製造したフィルムは、ドライブレンドで混合した後、押出機にて製造したフィルムに比べ、微細な炭素繊維がフィルム中に均一に分散するため、微

細な炭素纖維の混合体積比が少なくとも、電気が通りやすくなり、フィルムの内部抵抗を小さくすることができる。更には、ドライブレンドで混合した後、押出機にて製造したフィルムはフィルム表面に樹脂スキン層が存在するために、電極等の被接触体との接触抵抗が大きいが、前述した方法で製造したフィルムは、微細な炭素纖維の一部がフィルム表面に露出するため、電極等の被接触体との接触抵抗を格段に小さくすることができる。

第2の態様における導電性樹脂フィルムの厚み範囲は、10～200μmの範囲が良く、厚みが10μm未満では、フィルムが薄過ぎるため、破れ易く、取り扱いにくいという問題があり、またフィルム厚みが200μmを越えると、厚み方向の体積抵抗値が大きくなるという問題が生じやすい。

このフィルムの用途は、導電性に優れるため、蓄電デバイスや発電機等の部材として使用した場合、その内部抵抗を格段に小さくすることができる。また、耐酸性にも優れるため、特に水系電解液を用いる電気二重層キャパシタ（例えば図1に示したような構造のもの）の集電体として使用できる。

{第3の態様：電気二重層キャパシタ用集電体}

本発明の第3の態様は、電気二重層キャパシタ用集電体に関するものであって、フィルムの厚み方向、即ちフィルム面に垂直方向での体積抵抗値が、体積抵抗値は0.01～5Ωcm、好ましくは0.01～3Ωcmである。0.01Ωcm未満は実質的に製造不能であり、5Ωcmを越えるものは集電体としての性能が不十分である。また、引張り破断強度（JIS K7127に準じて測定）は10～30MPa、好ましくは20～30MPaである。10MPa未満では強度に劣り実用性に乏しく、また30MPaを越えるものでは硬すぎて取り扱いにくいという問題がある。

低い抵抗値と高い引張り強度は、いずれも集電体として必要な性能であるが、この両方を満足するような集電体は従来は全く存在しなかったのである。すでに説明した第1の態様および第2の態様の導電性樹脂フィルムの一部は、第3の態様の集電体として用いることができる。

この態様で用いられる熱可塑性樹脂としては、<フィルムを構成する樹脂>の

項で説明した熱可塑性樹脂を挙げることができる。特に、フッ素系樹脂、フッ素系エラストマー、ポリオレフィン系樹脂およびポリオレフィン系エラストマーがこのましい。成形性の点から特にフッ化ビニリデンを含むPVDF、THV、VDF-HFPおよびTFE-P、および耐熱性、成形性の点から特にポリエチレン、ポリプロピレン、EPDMが好ましい。

この様で用いられる導電剤としては、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーン、金属炭化物および金属窒化物が好適に使用できる。

カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーは、纖維径が0.001～0.5μm、好ましくは0.003～0.2μmであり、纖維長が1～100μm、好ましくは1～30μmが導電性向上において好ましい。また、導電剤としては、他の炭素系導電剤と混合してもよい。他の炭素系導電剤としては、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、膨張黒鉛、カーボン纖維等を用いることができる。

金属炭化物の中では、導電性、耐酸性に優れる、炭化タンゲステン、炭化チタン、炭化クロムが好適に使用できる。金属窒化物の中では、導電性、耐酸性に優れている窒化チタン、窒化ジルコニウムが好ましい。

熱可塑性樹脂と導電剤の割合は、前者/後者=50/50～90/10（体積比）、好ましくは前者/後者=60/40～85/15（体積比）が良い。熱可塑性樹脂と導電剤の割合が、前者/後者=50/50（体積比）未満では熱可塑性樹脂の割合が少ないので成形が困難となり、前者/後者=90/10（体積比）を越える場合では導電剤の割合が少ないので導電性に劣るという問題がある。

上記の熱可塑性樹脂と導電剤を含む導電性樹脂フィルムの厚みは、0.01mm～0.5mmの範囲であることが望ましい。フィルムの厚みが0.01mm未満では脆く、割れやすいため取り扱いにくいという問題が生じ易い。また、厚みが0.5mmを越えると集電体の厚みが厚くなり、電気二重層キャパシタが有する内部抵抗が大きくなるという問題と、電気二重層キャパシタが大きくなるという問題がある。

集電体用の導電性樹脂フィルムの製造方法は特に限定されないが、通常の押出

成形、ロール成形法によればよい。例えば、予め熱可塑性樹脂と導電剤を2軸押出機等で混合した後、押出成形、ロール成形法により、導電性樹脂フィルムを製膜することができる。また、<第2の態様>で説明したように、剥離可能な支持体の平滑面に塗布し、乾燥または硬化した後、皮膜を支持体から剥離する方法でフィルムを成形してもよい。

以上のような導電性樹脂フィルムを単層で用いる場合は、樹脂、導電剤およびそれらの配合比等を適切に選ぶことにより $0.01 \sim 5 \Omega \text{ cm}$ の体積抵抗値と $10 \sim 30 \text{ MPa}$ の引張り破断強度の両方を満足する集電体を得ることができる。

また、さらに電極との接触抵抗を低減させる目的で導電性樹脂フィルムの少なくとも片面の表面に低電気抵抗層を設けることが好ましい。

低電気抵抗層は、導電剤を含む樹脂層を導電性樹脂フィルム表面に形成することにより、または導電剤を導電性樹脂フィルム表面に埋め込むことで形成することができる。導電剤としては<導電剤>の項で説明した炭素系導電剤、金属炭化物系導電剤、金属窒化物系導電剤等を用いることができる。具体的には、用いる種類により導電剤単独または適宜熱可塑性樹脂とともに溶剤に分散させたもの（樹脂は溶解していることが好ましい）を、予め剥離可能な支持体上に塗布し、乾燥または硬化させて導電剤層を形成し、導電性を有する基材層（即ち、別途作製した導電性樹脂フィルム）に転写した後、支持体を剥離して低電気抵抗層を付設することにより設けることができる。支持体としてはポリエスチルフィルム等が使用できる。

この表面に低電気抵抗層を設けた形態の1例としては、第1の態様で説明した導電性樹脂フィルム、即ち体積抵抗値が $0.1 \sim 1.0 \Omega \text{ cm}$ である低電気抵抗層を基材層の最外層に設けた導電性樹脂フィルムを集電体として用いる形態を挙げることができる。また、導電剤の種類によって、例えば炭化タンゲステンのような粒状のものであれば、例えば表面に埋め込むことで（バインダーとして熱可塑性樹脂があつてもよい。）形成される形態を挙げることができる。

表面に低電気抵抗層を形成した導電性樹脂フィルムによる集電体は、表面に導電剤が高密度で存在するために接触抵抗が下がり、全体としてのフィルム厚み方向の体積抵抗値を下げることができる利点がある。そのため、基材層に含まれる

導電材量が比較的少量でも十分な導電性が得られるため、低抵抗と高引張り破断強度の両方を満たす集電体を容易に得ることができる。

実施例

以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<厚み方向の体積抵抗値の測定方法>

実施例中の、層またはフィルムの厚み方向（面に垂直方向）の体積抵抗値は以下の方法で評価した。

1. 測定装置

抵抗計：YMR-3型（（株）山崎精機研究所社製）

負荷装置：YSR-8型（（株）山崎精機研究所社製）

電極：真鍮製平板2枚（面積6.45cm²、鏡面仕上げ、表面金メッキ）

2. 測定条件

方法：4端子法

印加電流：10mA（交流、287Hz）

開放端子電圧：20mVピーク以下

荷重：1.8MPa（18.6kgf/cm²）

3. 測定方法

図2に示した測定装置により、測定サンプル12を両側から真鍮製電極1で挟み、所定の荷重を加えながら、4端子法にて所定の電流印加時の電圧を測定した。

4. 体積抵抗算出方法

上記方法で測定された抵抗値R（Ω）と電極面積（6.45cm²）およびサンプル厚みt（cm）から厚み方向の体積抵抗値は

厚み方向の体積抵抗値（Ωcm）=R×(6.45cm²/t)
で算出できる。

{第1の態様の実施例}

<基材層の作製>

熱可塑性樹脂と導電剤を表1に記載した割合で2軸押出機（押出機温度230°C）にて混合した。

作成した混合物を、単軸押出機（押出機温度230°C）にて口金から押出して導電性を有する基材フィルムを作成した。

得られた基材フィルムの厚みはいずれも100μmであり、フィルムの厚さ方向への体積抵抗値を表1に示した。

なお、表1記載の熱可塑性樹脂および導電剤は以下のものを使用した。

1. ポリオレフィン系エラストマー：

出光興産（株）製 「T310E」 比重0.88

2. スチレン系エラストマー：

旭化成（株）製 「タフテックH1041」 比重0.91

3. フッ素系エラストマー：

住友スリーエム（株）製 「THV220G」 比重2

4. カーボンブラック：

ライオン（株）製 「ケッテンブラックEC600JD」 比重1.5

5. 人造黒鉛粉：

昭和電工（株）製 「UFG-30」 比重2.2

6. 炭化チタン：

（株）アライドマテリアル製 「チタンカーバイド」 比重4.9

＜低電気抵抗層Aの作製＞

SEBS（旭化成（株）製 「タフテックH1041」 比重0.91）と微細な炭素纖維（昭和電工（株）製 「気相法炭素纖維VGC-F」 比重2）を体積比で60/40の割合で、固形分濃度8重量%になるように、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）に混合し、分散溶液を作製した。

使用した微細な炭素纖維は、纖維径150nm、纖維長10~20μm、嵩比重0.035g/cc、真比重2.0g/ccのものを使用した。

この分散液を支持体（ポリプロピレンフィルム：厚み50μm）上にバーコータ（「松尾産業製」#70番）で塗布し、80°Cで乾燥し、支持体-低電気抵抗層の複合体を得た。

得られた支持体ー低電気抵抗層の複合体から低電気抵抗層Aを剥離し、厚みと体積抵抗値を測定した結果、低電気抵抗層Aの厚みは20μmであり、フィルムの厚さ方向への体積抵抗値は0.94Ωcmであった。

＜低電気抵抗層Bの作製＞

フッ素系エラストマー（住友スリーエム（株）製「THV220G」比重2.2）と微細な炭素纖維（昭和電工（株）製「気相法炭素纖維VGC-F」比重2.2）を体積比で60/40の割合で、固形分濃度8重量%になるように、それぞれMIBK（メチルイソブチルケトン）に混合し、分散溶液を作製した。

使用した微細な炭素纖維は、纖維径150nm、纖維長10～20μm、嵩比重0.035g/cc、真比重2.0g/ccのものを使用した。

この分散液を支持体（ポリプロピレンフィルム：厚み50μm）上にバーコータ（「松尾産業製」#70番）で塗布し、80℃で乾燥し、支持体ー低電気抵抗層複合体を得た。

得られた支持体ー低電気抵抗層の複合体から低電気抵抗層Bを剥離し、厚みと体積抵抗値を測定した結果、低電気抵抗層Bの厚みは20μmであり、フィルムの厚さ方向への体積抵抗値は0.73Ωcmであった。

実施例1～6

＜導電性樹脂積層フィルムの作製＞

上記方法で得られた基材フィルムと、低電気抵抗層A、Bを、表2記載の組み合わせで、低電気抵抗層／基材層／低電気抵抗層の順に配置し、熱プレスにて一体化し、導電性樹脂積層フィルムを作製した。

熱プレス法の条件は、加熱温度140℃、圧力 4.9×10^6 Pa (50kgf/cm²) であった。

得られた導電性樹脂積層フィルムの厚みはいずれも130μmであり、フィルムの厚さ方向への体積抵抗値は表2に示した。

表 1

	樹脂組成（体積%）	導電剤成分（体積%）	体積抵抗値
基材 1	ポリオレフィン系エラストマー（88%）	カーボンブラック（12%）	8. 2 Ω cm
基材 2	スチレン系エラストマー（88%）	カーボンブラック（12%）	29. 8 Ω cm
基材 3	ポリオレフィン系エラストマー（40%）	人造黒鉛粉（60%）	20. 2 Ω cm
基材 4	スチレン系エラストマー（40%）	人造黒鉛粉（60%）	16. 5 Ω cm
基材 5	ポリオレフィン系エラストマー（65%）	炭化チタン（35%）	50. 3 Ω cm
基材 6	フッ素系エラストマー（70%）	炭化チタン（30%）	41. 1 Ω cm

表 2

	基材層	低電気抵抗層	体積抵抗値
実施例 1	基材 1	低電気抵抗層 A	1. 66 Ω cm
実施例 2	基材 2	低電気抵抗層 A	2. 41 Ω cm
実施例 3	基材 3	低電気抵抗層 A	1. 87 Ω cm
実施例 4	基材 4	低電気抵抗層 A	1. 76 Ω cm
実施例 5	基材 5	低電気抵抗層 A	2. 01 Ω cm
実施例 6	基材 6	低電気抵抗層 B	1. 89 Ω cm

表 2 に示す通り、本発明の方法にて作製した低電気抵抗層を有する導電性樹脂積層フィルムは、低電気抵抗層を設けていない表 1 の導電フィルムに比べ、フィルムの厚さ方向への体積抵抗値が、格段に小さく、導電性に優れることが分かる。

また、図 3 A および図 3 B に、導電剤として微細な炭素繊維を含む低電気抵抗層を表面に有する導電性樹脂フィルムの断面の SEM 画像と、表面の SEM 画像をそれぞれ示す。これらから、特定の微細な炭素繊維を用いると、表面に導電剤が露出しており、被接触体と導電剤が直接に接する割合が増加するので、接触抵抗が低下すると考えられる。

{第 2 の態様の実施例}

フッ素系エラストマー（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重

2) と微細な炭素繊維（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維<V G C F> 比重2）を体積比で50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10の割合で、固形分濃度20重量%になるように、それぞれM I B K（メチルイソブチルケトン）に混合し、5種類の分散溶液を作製した。

使用した微細な炭素繊維は、繊維径150nm、繊維長10～20μm、嵩比重0.035g/cc、真比重2.0g/ccのものを使用した。

これら5種類の分散溶液をダイコーティング法により厚さ200μmのポリエスチルフィルム上に、それぞれ塗工し、乾燥炉で残留溶剤濃度が0.1重量%以下になるまで乾燥した後、ポリエスチルフィルムから剥離し、5種類の導電性フィルムを得た。得られた導電性フィルムの厚みは5種類とも100μmであった。

（参考例）

参考例として、フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G比重2）と微細な炭素繊維（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維<V G C F> 比重2）を体積比で、50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10の配合で、それぞれ二軸押出機（混合温度250℃）にて混合し、口金から押し出し、導電性フィルムの作成を試みたが、フッ素樹脂/微細な炭素繊維の体積比が50/50および60/40は微細な炭素繊維量が多く、樹脂中に混合できなかつたため、同体積比70/30, 80/20, 90/10のみ3種類の導電性フィルムを得た。得られた3種類の導電性フィルムの厚みはいずれも100μmであった。

この実施例および参考例では得られた導電性フィルムの体積抵抗値をJ I S K 7194に準じて、以下の測定方法で行った。尚、この測定方法は、フィルム全体の体積抵抗率を測定する方法である。

1. 測定装置

L o r e s t a H P (三菱化学（株）製)

2. 測定方式

四端子四探針法 (A S P タイププローブ)

3. 測定印可電流

100mA

上記方式にて測定した体積抵抗値を表1に示した。

表3

樹脂の体積比	微細な炭素繊維の体積比	導電性フィルムの体積抵抗値	
		実施例	参考例
50%	50%	0.02Ω	フィルム作成できず
60%	40%	0.05Ω	フィルム作成できず
70%	30%	0.08Ω	0.24Ω
80%	20%	0.11Ω	1.20Ω
90%	10%	0.27Ω	50Ω

表3に示す通り、本発明の方法にて作製した微細な炭素繊維を含む導電性フィルムは、本発明の体積抵抗値の範囲に入り、また、押出法で作製した同配合の導電性フィルムに比べ、格段に体積抵抗値が小さく、導電性に優れることが分かる。

{第3の態様の実施例}

(実施例C-1)

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重2）23重量部（体積比70%）と導電性フィラー（炭化タングステン「（株）アライドマテリアル」製 WC20 比重15.5）77重量部（体積比30%）を2軸押出機（押出機温度250°C）にて混合した。

作製した混合物を、単軸押出機（押出機温度250°C）にて口金から押出して導電性樹脂フィルムを作製した。得られた導電性樹脂フィルムの厚みは0.3mで、サンプル1とした。

(実施例C-2)

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重2）70重量部（体積比70%）とカーボンナノチューブ（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維 VGC-F 比重2）30重量部（体積比30%）を2軸押出機（押出機温度250°C）にて混合した。使用したカーボンナノチューブは、直径0.15μm、長さ1~20μm、嵩比重0.04g/cm³のものである。

作製した混合物を、単軸押出機（押出機温度 250°C）にて口金から押出して、導電性樹脂フィルムを作製した。得られた導電性樹脂フィルムの厚みは 0.3 m で、サンプル 2 とした。

（比較例 C-1）

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重 2）75 重量部（体積比 70%）とカーボン短纖維（「東邦テナックス（株）」製 HTA-0040 比重 1.77）25 重量部（体積比 30%）を二軸押出機（混合温度 250°C）にて混合した。使用したカーボン短纖維は、直径 4~7 μm、長さ 40~1,000 μm、嵩比重 0.07 g/cm³ のものである。

作成した混合物を、二軸押出機（押出機温度 250°C）にて口金から押出して、導電性樹脂フィルムを作成した。得られた導電性樹脂フィルムの厚みは 0.3 m で、サンプル 3 とした。

（比較例 C-2）

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV220G 比重 2）63 重量部（体積比 60%）とカーボン短纖維（「東邦テナックス（株）」製 HTA-0040 比重 1.77）37 重量部（体積比 40%）を二軸押出機（混合温度 250°C）にて混合した。カーボン短纖維は、比較例 1 と同じものを使用した。作成した混合物を、二軸押出機（押出機温度 250°C）にて口金から押出して、導電性樹脂フィルムを作成した。得られた導電性樹脂フィルムの厚みは 0.3 m で、サンプル 4 とした。

得られた上記サンプルフィルムの厚み方向の体積抵抗値を＜厚み体積抵抗値の測定方法＞で説明した方法により測定した。

得られた上記サンプルフィルムの引張り破断強度は JIS K7127 に準じて以下のように測定した。

1. 引張り試験機

万能材料試験機

2. 試験温度

23°C

3. 試験片形状

2号形式試験片

4. 試験速度

50. 0 mm/min

体積抵抗値および引張り破断強度を表4に示した。

表4

実施例	樹脂		導電剤		体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	引張り破断強度 (MPa)
	樹脂名	体積%	導電剤	体積%		
実施例C-1 サンプル1	THV 220	70%	炭化タングステン	30%	1.3	19.6
実施例C-2 サンプル2	THV 220	70%	カーボンナノチューブ	30%	0.52	25.5
比較例C-1 サンプル3	THV 220	70%	カーボン短纖維	30%	55	15.5
比較例C-2 サンプル4	THV 220	60%	カーボン短纖維	40%	4.8	5.0

表4に示す通り、カーボン短纖維をフッ素樹脂に混合したサンプル3に比べ、炭化タングステンを混合したサンプル1、およびカーボンナノチューブを混合したサンプル2の導電性樹脂フィルムは、体積抵抗値が $0.01 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲となりなり、優れた導電性を示すことがわかった。また、サンプル3よりカーボン短纖維を多くフッ素樹脂に混合したサンプル4は、体積抵抗値は低くなるが、引張り破断強度が低下する。しかし、本発明の範囲にある炭化タングステンを混合したサンプル1、およびカーボンナノチューブを混合したサンプル2の導電性樹脂フィルムは、引張り破断強度が大きく、 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲で良好であった。

(実施例C-3)

この実施例では、表面に低電気抵抗層を設けた。

低電気抵抗層の作製

フッ素系エラストマー（住友スリーエム（株）製「THV220G」 比重
2）と微細な炭素纖維（昭和電工（株）製「気相法炭素纖維VGC-F」 比重

2) を体積比で 5.5 / 4.5 の割合で、固体分濃度 8 重量% になるように、それぞれ MIBK (メチルイソブチルケトン) に混合し、分散溶液を作製した。

使用した微細な炭素繊維は、繊維径 150 nm、繊維長 10 ~ 20 μm、嵩比重 0.035 g / cc、真比重 2.0 g / cc のものを使用した。

この分散溶液を支持体 (ポリプロピレンフィルム: 厚み 50 μm) 上にバーコータ (「松尾産業製」 #70 番) で塗布し、80 °C で乾燥し、支持体 - 低電気抵抗層複合体を得た。

得られた支持体 - 低電気抵抗層複合体から低電気抵抗層を剥離し、厚みと体積抵抗値を測定した結果、低電気抵抗層 B の厚みは 20 μm であり、フィルムの厚み方向の体積抵抗値は 0.65 Ω cm であった。

導電性樹脂フィルムの作製

比較例 C-1 で得た導電性樹脂フィルム (サンプル 3) を基材層として、上記の低電気抵抗層を、低電気抵抗層 / 基材層 (サンプル 3) / 低電気抵抗層の順に配置し、熱プレスにて一体化し、低電気抵抗層を付設した導電性樹脂フィルムを作製した。

熱プレス条件は、加熱温度 140 °C、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ (50 kgf/cm^2) であった。

得られた導電性樹脂フィルムの厚みは 330 μm であり、フィルムの厚み方向の体積抵抗値および引張り破断強度は表 5 に示すとおりである。

表 5

実施例	基材層	低電気抵抗層	体積抵抗値 (Ω cm)	引張り破断強度 (MPa)
実施例 C-3	サンプル 3	両面	4.1	15.4

表 5 に示すとおり、サンプル 3 の両面に低電気抵抗層を付設した成形フィルムは、サンプル 3 とほぼ同等の引張強度を有し、尚かつサンプル 3 に比べてフィルムの厚み方向の体積抵抗値が格段に小さく、低抵抗を高引張り破断強度の両方を満たす成形フィルムであった。

産業上の利用可能性

本発明の導電性樹脂フィルムは、特にフィルムの厚さ方向への体積抵抗値が小さく、耐蝕性に優れ、比較的低コストで生産可能なことから、電気二重層キャパシタ用集電体等に利用することができる。

請求の範囲

1. 導電性を有する基材層と、少なくとも片面の最外層に、厚み方向の体積抵抗値が $0.1 \sim 1.0 \Omega \text{ cm}$ の低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルム。
2. 前記低電気抵抗層の厚み方向の体積抵抗値が、前記基材層の厚み方向の体積抵抗値の $1/5$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性樹脂フィルム。
3. 前記低電気抵抗層は、熱可塑性樹脂に導電剤として纖維径が $0.003 \sim 0.5 \mu \text{m}$ 、纖維長が $0.1 \sim 100 \mu \text{m}$ である微細な炭素纖維が添加された層であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の導電性樹脂フィルム。
4. 前記低電気抵抗層の厚みが $1 \sim 50 \mu \text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂フィルム。
5. 前記基材層に含まれる導電剤が、黒鉛粉、膨張黒鉛、カーボンブラック、カーボン纖維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物、金属纖維および金属粉末から選ばれることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂フィルム。
6. 微細な炭素纖維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥または硬化した後、得られる被膜を、導電性を有する基材層の少なくとも片面に重ね合わせ、接合することを特徴とする、少なくとも片面の最外層に低電気抵抗層を有する導電性樹脂フィルムの製造方法。
7. 電気二重層キャパシタ用集電体として用いられる請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の導電性樹脂フィルム。

8. 請求項 7 の導電性樹脂フィルムを用いた電気二重層キャパシタ用集電体。

9. 熱可塑性樹脂に、纖維径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、纖維長が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である微細な炭素纖維を混合してなる導電性樹脂フィルムであつて、前記熱可塑性樹脂と微細な炭素纖維との混合体積比を
熱可塑性樹脂／微細な炭素纖維 = $x / (100 - x)$

と表し、フィルムの体積抵抗値を y (単位 $\Omega \text{ cm}$) で表したとき、座標 (x, y) が、 $x - y$ 平面上で、座標 $(50, 0.01)$ 、 $(50, 0.03)$ 、 $(90, 0.1)$ および $(90, 0.5)$ の 4 点を頂点とする四角形で囲まれる範囲内 (但し、線上および頂点を含む) にあることを特徴とする導電性樹脂フィルム。

10. 前記導電性樹脂フィルムの厚みが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 9 記載の導電性樹脂フィルム。

11. 纖維径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、纖維長が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である微細な炭素纖維と熱可塑性樹脂を溶媒に混合した液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥または硬化した後、被膜を前記支持体から剥離することを特徴とする導電性樹脂フィルムの製造方法。

12. 請求項 11 の方法で製造された導電性樹脂フィルム。

13. 電気二重層キャパシタ用集電体として用いられる請求項 9、10 または 12 に記載の導電性樹脂フィルム。

14. 請求項 13 の導電性樹脂フィルムを用いた電気二重層キャパシタ用集電体。

15. 熱可塑性樹脂に導電剤を含む導電性樹脂フィルムからなる電気二重層

キャパシタ用集電体であって、フィルムの厚み方向の体積抵抗値が、0.01～5Ωcmであると共に、JIS K7127に準じて測定した引張り破断強度が10～30MPaであることを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体。

16. 前記熱可塑性樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィンおよびポリオレフィンエラストマーからなる群より選ばれることを特徴とする請求項15記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

17. 前記導電剤が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、金属炭化物および金属窒化物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項15または16記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

18. 前記熱可塑性樹脂と前記導電剤の割合が体積比で、前者／後者=50／50～90／10であることを特徴とする請求項15～17のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

19. 前記導電性樹脂フィルムの厚みが0.01mm～0.5mmであることを特徴とする請求項15～18のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

20. 前記導電性樹脂フィルムの少なくとも片面に低電気抵抗層が設けられていることを特徴とする請求項15～19のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

21. 剥離可能な支持体上に導電層を形成した後、導電性を有する基材層の少なくとも片面と重ね合わせて前記導電層を転写した後、支持体を剥離して、導電性樹脂フィルムの表面に低電気抵抗層を付設することを特徴とする電気二重層キャパシタ用集電体の製造方法。

22. 請求項21の方法で製造された電気二重層キャパシタ用集電体。

23. 電気二重層キャパシタが水系電解液を用いるものである請求項15～20、および22のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用集電体。

Fig.1

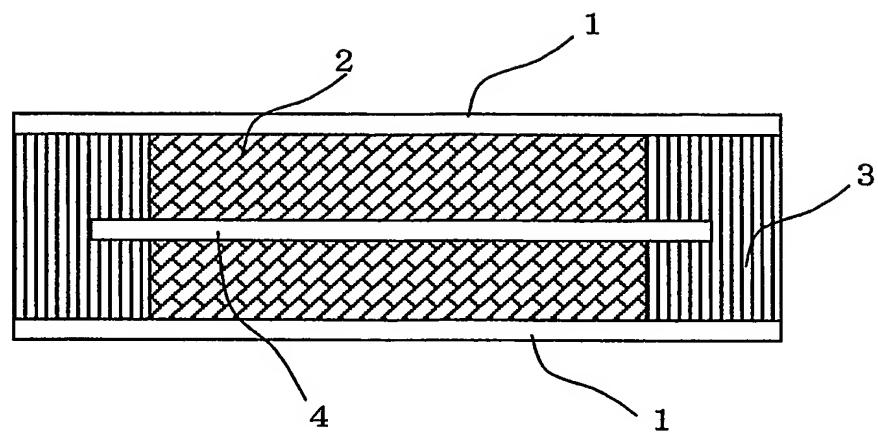


Fig.2

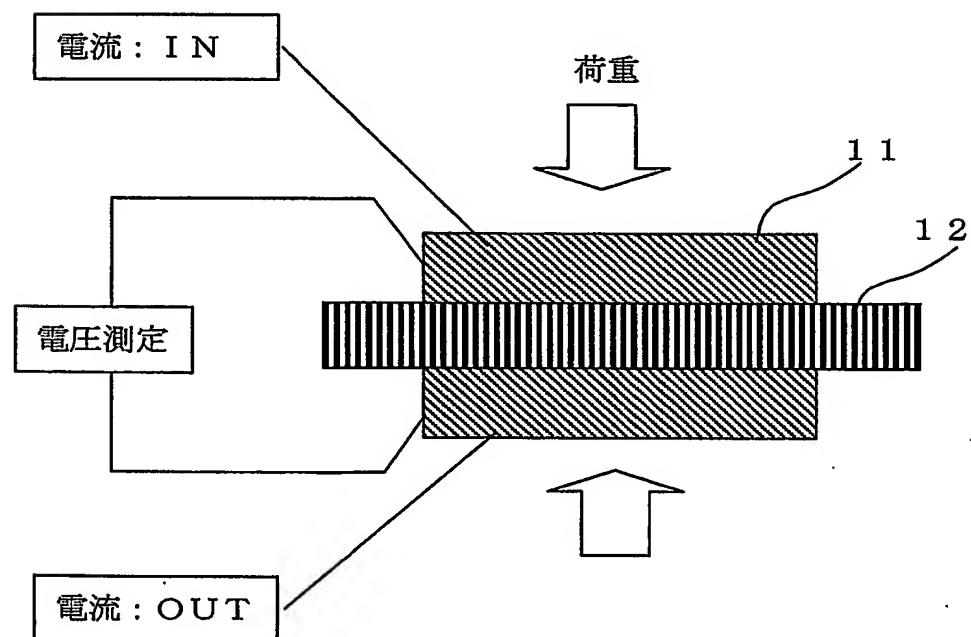


Fig. 3A

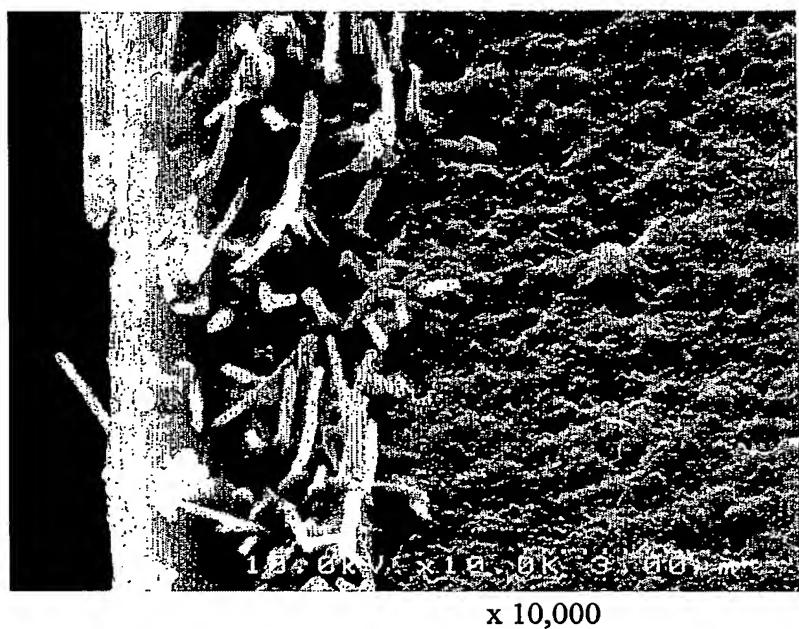
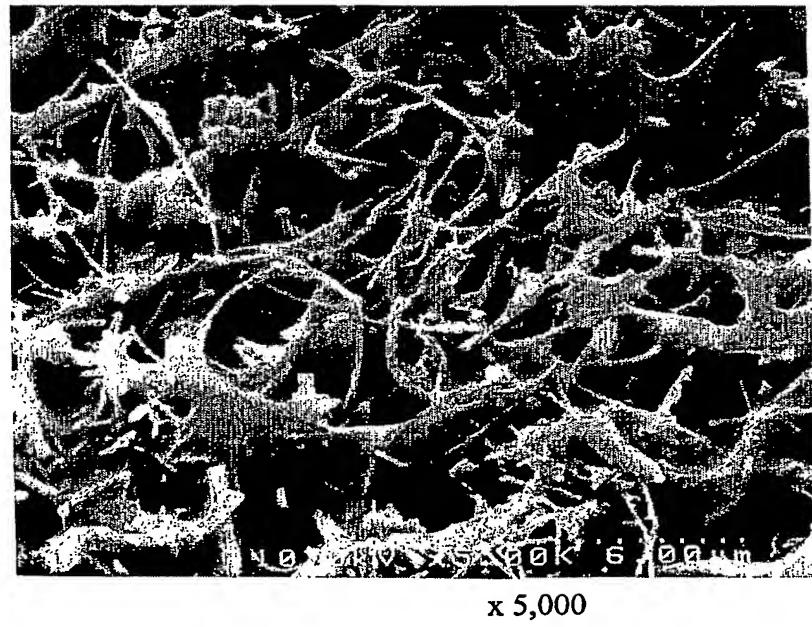


Fig. 3B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B5/16, H01B1/24, H01G9/016

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B5/16, H01B1/24, H01G9/016, H05K9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5458967 A (Yazaki Corp.), 17 October, 1995 (17.10.95), Full text & JP 5-206680 A Claims; Par. Nos. [0007] to [0015]	1, 3-6, 9-12 7-8, 13-23
X	JP 4-174599 A (Hiraoka Shikisen Kabushiki Kaisha), 22 June, 1992 (22.06.92), Claims; page 7, lower left column, line 18 to page 10, upper left column, line 20; table 1 (Family: none)	1-2, 4-5 7-8, 15-20, 23
Y	JP 11-144737 A (TDK Corp.), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0025] to [0027] (Family: none)	7-8, 13-23

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2003 (01.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-297332 A (TDK Corp.), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0017] (Family: none)	7-8, 13-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/07961**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As described in (the extra sheet), whereas for a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept, this international application describes three inventions classified as "claims 1-8, 21-23", "claims 9-14", "claims 15-20".
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07961

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

For a group of inventions to fulfill the requirement of unity of invention, there must exist special technical features for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

Inventions in claims 1-8, 21-23 are linked so as to form a single general inventive concept by having a special technical feature that a conductive resin film comprises a conductive base material layer and a low-electric-resistance layer provided on the outer-most layer of at least one surface thereof.

Inventions in claims 9-14 are linked so as to form a single general inventive concept by having a special technical feature that a conductive resin film comprises, mixed into a thermoplastic resin, fine carbon fibers each having a diameter of 0.001-0.5 μm and length of 0.1-100 μm .

Inventions in claims 15-20 are linked so as to form a single general inventive concept by having a special technical feature that an electric double-layer capacitor-use collector has a volume resistivity in a thickness direction of 0.01-5 Ωcm and a tensile breaking strength of 10-30 MPa as measured in conformity with JIS K7127.

Therefore, it is recognized that inventions in claims 1-8, 21-23, inventions in claims 9-14 and inventions in claims 15-20 are mutually different in special technical features.

Accordingly, inventions in claims 1-8, 21-23, inventions in claims 9-14 and inventions in claims 15-20 are not linked so as to form a single general inventive concept, and it is clear that inventions in claims 1-23 do not fulfill the requirement of unity of invention.

As a result, claims in this international application describes three inventions classified as "claims 1-8, 21-23", "claims 9-14", "claims 15-20".

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01B5/16, H01B1/24, H01G9/016

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01B5/16, H01B1/24, H01G9/016, H05K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5 4 5 8 9 6 7 A (Yazaki Corporation) 1995. 1 0. 17、全文	1, 3-6, 9-12
Y	& JP 5-206680 A 【特許請求の範囲】、【000 7】-【0015】	7-8, 13-23
X	JP 4-174599 A (平岡織染株式会社) 1992. 0 6. 22 特許請求の範囲、第7頁左下欄第18行-第10頁左上 欄第20行、第1表 (ファミリーなし)	1-2, 4-5
Y		7-8, 15-20, 23

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4 X 2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-144737 A (ティーディーケイ株式会社) 1999.05.28 【特許請求の範囲】、【0001】、【0025】-【0027】 (ファミリーなし)	7-8, 13-23
Y	JP 11-297332 A (ティーディーケイ株式会社) 1999.10.29 【特許請求の範囲】、【0001】、【0014】-【0017】 (ファミリーなし)	7-8, 13-23

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（特別ページ）に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が单一性の要件を満たすには、その一群の発明を单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、「請求の範囲1-8、21-23」、「請求の範囲9-14」、「請求の範囲15-20」に区分される3個の発明が記載されていると認める。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が单一性の要件を満たすには、その一群の発明を单一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。

請求の範囲 1-8、21-23 に記載されている発明は、導電性樹脂フィルムが、導電性を有する基材層と、少なくとも片面の最外層に低電気抵抗層を有することを特別な技術的特徴とすることによって单一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

請求の範囲 9-14 に記載されている発明は、導電性樹脂フィルムが、熱可塑性樹脂に、纖維径が 0.001~0.5 μm、纖維長が 0.1~100 μm である微細な炭素纖維を混合してなることを特別な技術的特徴とすることによって单一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

請求の範囲 15-20 に記載されている発明は、電気二重層キャパシタ用集電体が、フィルムの厚み方向の体積抵抗値が、0.01~5 Ω cm であると共に、JIS K 7127 に準じて測定した引張り破断強度が 10~30 MPa であることを特別な技術的特徴とすることによって单一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

してみると、請求の範囲 1-8、21-23 に記載されている発明と、請求の範囲 9-14 に記載されている発明と、および、請求の範囲 15-20 に記載されている発明とは、互いに、特別な技術的特徴を異にしていると認める。

したがって、請求の範囲 1-8、21-23 に記載されている発明と、請求の範囲 9-14 に記載されている発明と、および、請求の範囲 15-20 に記載されている発明とは、单一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められず、請求の範囲 1-23 が発明の单一性の要件を満たしていないことは明らかである。

よって、この国際出願の請求の範囲には、「請求の範囲 1-8、21-23」、「請求の範囲 9-14」、「請求の範囲 15-20」に区分される 3 個の発明が記載されていると認めざるを得ない。